

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10225626 A

(43) Date of publication of application: 25 . 08 . 98

(51) Int. Cl

**B01D 63/10****B01D 63/00****B01D 69/10**

(21) Application number: 09032177

(71) Applicant: NITTO DENKO CORP

(22) Date of filing: 17 . 02 . 97

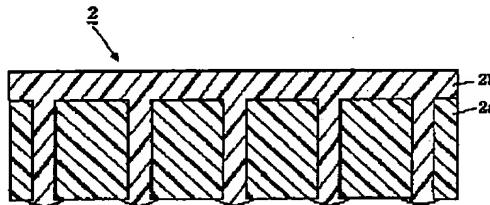
(72) Inventor: HISADA HAJIME  
NISHIDA YUJI

## (54) SPIRAL MEMBRANE ELEMENT

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a spiral membrane element hardly causing a in which back wash does not cause fracture of the membrane.

**SOLUTION:** In a separation membrane 2 of the spiral membrane element, a porous reinforcing sheet 2a is integrated closely into one body with a back surface side of a permeable membrane body 2b. A part of a resin constituting the permeable membrane body 2b is filled at an inside of a hole of the porous reinforcing sheet 2a, and the permeable membrane body 2b and the porous reinforcing sheet 2a are joined in an anchor state. A woven textile, a nonwoven textile, etc., using polyester, polypropylene, polyethylene, polyamide, etc., as a material are used as the porous reinforcing sheet 2a.



COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-225626

(43) 公開日 平成10年(1998)8月25日

(51) Int.Cl.<sup>a</sup>  
B 0 1 D 63/10  
63/00  
69/10

識別記号  
5 1 0

F I  
B 0 1 D 63/10  
63/00  
69/10

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全6頁)

(21) 出願番号

特願平9-32177

(22) 出願日

平成9年(1997)2月17日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 久田 翔

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72) 発明者 西田 祐二

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

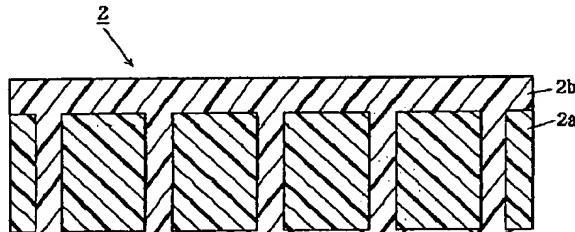
(74) 代理人 弁理士 福島 祥人

(54) 【発明の名称】 スパイラル型膜エレメント

## (57) 【要約】

【課題】 逆流洗浄を行う場合にも膜の破損の生じることのないスパイラル型膜エレメントを提供する。

【解決手段】 スパイラル型膜エレメントの分離膜2は、分離機能を有する透過性膜体2bの裏面側に多孔性補強シート2aが密着一体化されている。透過性膜体2bを構成する樹脂の一部は多孔性補強シート2bの孔の内部に充填され、透過性膜体2bと多孔性補強シート2aとか接合されている。多孔性補強シート2aとしては、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド等を素材とする織布、不織布等が用いられる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有孔中空管の外周面に分離膜を原液流路材を介して巻回してなるスパイラル型膜エレメントにおいて、前記分離膜は多孔性シート材の一面に透過性膜体を接合してなることを特徴とするスパイラル型膜エレメント。

【請求項2】 前記透過性膜体は前記多孔性シート材の一面に投錨状態で接合されたことを特徴とする請求項1記載のスパイラル型膜エレメント。

【請求項3】 前記分離膜の背圧強度が $2 \text{ kg f/cm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項1または2記載のスパイラル型膜エレメント。

【請求項4】 前記多孔性シート材は合成樹脂からなる織布、不織布、メッシュ状ネットまたは発泡焼結シートからなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のスパイラル型膜エレメント。

【請求項5】 前記多孔性シート材は、厚みが $0.08 \text{ mm}$ 以上 $0.15 \text{ mm}$ 以下かつ密度が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 以上 $0.8 \text{ g/cm}^3$ 以下の不織布からなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のスパイラル型膜エレメント。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、逆浸透膜分離装置、限外濾過装置あるいは精密濾過装置等の膜分離装置に用いられるスパイラル型膜エレメントに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、浄水技術へ膜分離技術が適用されるとともに、海水淡水化等で用いられる逆浸透膜分離システムの前処理として膜分離技術が適用されつつある。このような膜分離に使用される膜エレメントの形態としては、単位体積当たりの膜面積（体積効率）の点から中空糸型膜エレメントが多く使用されている。

【0003】特に中空糸型膜エレメントを浄水分野で使用する場合には、濁質物質による中空糸膜の目詰まりが発生し、透過水量の低下が生じやすい。このため、透過水や空気による逆流洗浄を定期的に行って長期間にわたって安定した透過水量を得ている。しかし、中空糸型膜エレメントは、膜が折れやすく、膜が折れると、原水が透過水に混ざり、分離性能が低下するという欠点を有している。

【0004】そこで、中空糸型膜エレメントに代えて、スパイラル型膜エレメントを適用することが考えられている。スパイラル型膜エレメントは、内側に透過流体流路を有する袋状の分離膜（封筒状膜）の開口部分を集水管の内部に連通するように固定し、さらに集水管の周囲に封筒状膜をスパイラル状に巻回して形成されている。このスパイラル型膜エレメントは、中空糸型膜エレメントと同様に単位体積当たりの膜面積を大きくとれ、しかも分離性能を維持でき、信頼性が高いという利点を有し

ている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のスパイラル型膜エレメントの分離膜は、背圧強度が低いため、逆流洗浄において分離膜に背圧が加わると、分離膜が破損するおそれがある。それゆえ、スパイラル型膜エレメントを十分に逆流洗浄することができなかった。

【0006】本発明の目的は、逆流洗浄を行う場合にも膜の破損の生じることのないスパイラル型膜エレメントを提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段および発明の効果】本発明のスパイラル型膜エレメントは、有孔中空管の外周面に分離膜を原液流路材を介して巻回してなるスパイラル型膜エレメントにおいて、分離膜が多孔性シート材の一面に透過性膜体を接合してなるものである。

【0008】多孔性シート材は透過性膜体の裏面に密着して一体化されており、これにより、分離膜の背圧強度が高められている。このため、分離膜の破損を生じさせることなく逆流洗浄を十分に行うことができる。

【0009】特に、透過性膜体が多孔性シート材の一面に投錨状態で接合されることが好ましい。これにより、多孔性シート材と透過性膜体との接合が強化され、分離膜の背圧強度が向上する。

【0010】特に、分離膜の背圧強度は $2 \text{ kg f/cm}^2$ 以上であることが好ましい。これにより、高圧での逆流洗浄が可能となり、膜洗浄を十分に行うことによって長期間安定した膜分離処理を行なうことができる。

【0011】特に、多孔性シート材は合成樹脂からなる織布、不織布、メッシュ状ネットまたは発泡焼結シートからなることが好ましい。

【0012】さらに、多孔性シート材は、厚みが $0.08 \text{ mm}$ 以上 $0.15 \text{ mm}$ 以下かつ密度が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 以上 $0.8 \text{ g/cm}^3$ 以下の不織布からなることが好ましい。

【0013】これにより、 $2 \text{ kg f/cm}^2$ 以上の背圧強度を得るとともに、補強シートとしての強度を確保しつつ、透過抵抗の増大および透過性膜体の剥離を防止することができる。

## 【0014】

【発明の実施の形態】図1は本発明の実施例によるスパイラル型膜エレメントの一部切り欠き斜視図である。図1のスパイラル型膜エレメント1は、合成樹脂のネットからなる透過水スペーサ3の両面に分離膜2を重ね合わせて3辺を接着することにより封筒状膜4を形成し、その封筒状膜4の開口部を集水管5に取り付け、合成樹脂のネットからなる原水スペーザ6とともに集水管5の外周面にスパイラル状に巻回することにより構成される。

【0015】原水7はスパイラル型膜エレメント1の一方の端面側から供給される。この原水7は、原水スペー

サ6に沿って集水管5と平行な方向に直線状に流れ、スパイラル型膜エレメント1の他方の端面側から濃縮水9として排出される。原水7が原水スペーサ6に沿って流れる過程で、原水側と透過水側の圧力差によって原水7の一部が分離膜2を透過し、透過水8が透過水スペーサ3に沿って集水管5の内部に流れ込み、集水管5の端部から排出される。

【0016】図2は、図1のスパイラル型膜エレメントに用いられる分離膜の断面図である。分離膜2は、多孔性補強シート（多孔性シート材）2aの表面に実質的な分離機能を有する透過性膜体2bが密着一体化されて形成されている。

【0017】透過性膜体2bは、1種類のポリスルホン系樹脂、あるいは2種類以上のポリスルホン系樹脂の混合物、さらにはポリスルホン系樹脂とポリイミド、フッ素含有ポリイミド樹脂等のポリマーとの共重合体、もしくは混合物から形成される。

【0018】多孔性補強シート2aは、ポリエステル、ポリブロビレン、ポリエチレン、ポリアミド等を素材とする織布、不織布、メッシュ状ネット、発泡焼結シート等から形成されており、製膜性およびコストの面から不織布が好ましい。

【0019】多孔性補強シート2aおよび透過性膜体2bは、透過性膜体2bを構成する樹脂成分の一部が多孔性補強シート2aの孔の内部に充填された投錨状態で接合されている。

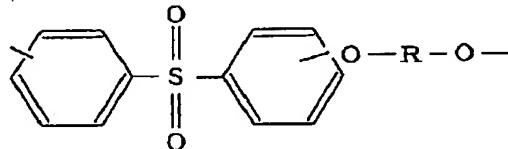
【0020】多孔性補強シート2aに裏打ちされた本発明による分離膜2の背圧強度は、 $2 \text{ kgf/cm}^2$  を超え、 $4 \sim 5 \text{ kgf/cm}^2$  程度に向上した。なお、背圧強度の規定方法については後述する。

【0021】多孔性補強シート2aとして不織布を用いて背圧強度を $2 \text{ kgf/cm}^2$  以上得るためには、不織布の厚みが $0.08 \sim 0.15 \text{ mm}$  であり、かつ密度が $0.5 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$  であることが好ましい。厚みが $0.08 \text{ mm}$  より薄い場合には、强度が得られず、分離膜2の背圧強度を $2 \text{ kgf/cm}^2$  以上確保することが困難である。一方、厚みが $0.15 \text{ mm}$  より厚くあるいは密度が $0.8 \text{ g/cm}^3$  より大きい場合には、多孔性補強シート2aの濾過抵抗が大きくなったり、不織布（多孔性補強シート2a）への投錨効果が小さくなつて透過性膜体2bと不織布との界面で剥離が起こりやすくなる。

【0022】次に、上記の分離膜2の製造方法について説明する。まず、ポリスルホンに溶媒、非溶媒および膨潤剤を加えて加熱溶解し、均一な製膜溶液を調製する。ここで、ポリスルホン系樹脂は、下記の構造式（化1）に示すように、分子構造内に少なくとも1つの $(-\text{SO}_2-)$  部位を有するものであれば特に限定されない。

【0023】

【化1】

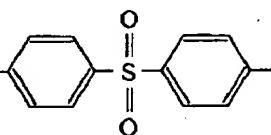


【0024】ただし、Rは2価の芳香族、脂環族もしくは脂肪族炭化水素基、またはこれらの炭化水素基が2価の有機結合基で結合された2価の有機基を示す。

【0025】好ましくは、下記の構造式（化2）～（化4）で示されるポリスルホンが用いられる。

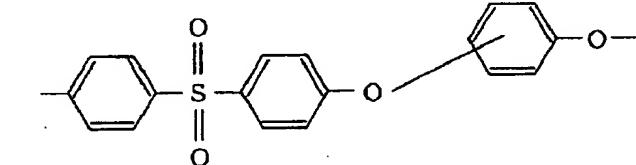
【0026】

【化2】



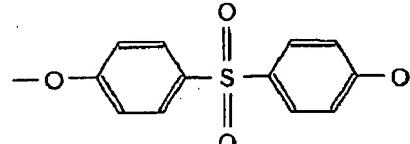
【0027】

※ ※ 【化3】



【0028】

【化4】



【0029】また、ポリスルホンの溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を用いることが好ましい。さらに、非溶媒としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコール、メタノール、エタノール、イソブロビルアルコール等の低級脂肪族アルコール、メチルエチルケトン等の低級脂肪族ケトンなどを用いることが好ましい。

【0030】溶媒と非溶媒の混合溶媒中の非溶媒の含有量は、得られる混合溶媒が均一である限り特に制限されないが、通常5～50重量%、好ましくは20～45重量%である。

【0031】多孔質構造の形成を促進し、または制御するために用いられる膨潤剤としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、硝酸リチウム等の金属塩、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等の水溶性高分子またはその金属塩、ホルムアミド等が用いられる。混合溶媒中の膨潤剤の含有量は、製膜溶液が均一である限り特に制限されないが、通常1～50重量%である。

【0032】製膜溶液中のポリスルホンの濃度は、通常10～30重量%が好ましい。30重量%を超えるときは、得られる多孔質分離膜の透水性が実用性に乏しくなり、10重量%より少ないとときは、得られる多孔質分離膜の機械的強度が乏しくなり、充分な背圧強度を得ることができない。

【0033】次に、上記の製膜溶液を不織布支持体上に製膜する。すなわち、連続製膜装置を使用し、不織布等の支持体シートを順次送り出し、その表面に製膜溶液を塗布する。塗布方法としてはナイフコータやロールコータ等のギャップコータを用いて製膜溶液を不織布支持体上に塗布する。例えば、ロールコータを使用する場合は、2本のロールの間に製膜溶液を溜め、不織布支持体上に製膜溶液を塗布すると同時に不織布の内部に充分含浸させ、その後低湿度雰囲気を通過させ、雰囲気中の微量水分を不織布上に塗布した液膜表面に吸収させ、液膜の表面層にミクロ相分離を起こさせる。その後、凝固水

槽に浸漬し、液膜全体を相分離および凝固させ、さらに水洗槽で溶媒を洗浄除去する。これにより、分離膜2が形成される。

【0034】このように、本発明によるスパイラル型膜エレメントの分離膜2は、背圧強度が従来のものに比べて高められている。このため、濾過水および空気を用いた逆流洗浄を行う場合にも、分離膜2の破損が生じることが防止される。これにより、逆流洗浄が必要な浄水処理等にスパイラル型膜エレメントを使用することが可能となる。

【0035】

【実施例】上記の構造を有する実施例のスパイラル型膜エレメントを以下の条件で作製し、その背圧強度等について実験を行った。

【0036】まず、ポリスルホン（アモコ社製、P-3500）を16.5重量部、N-メチル-2-ピロリドンを5.8重量部、ジエチレングリコールを24.5重量部、およびホルムアミドを1重量部で加熱溶解し、均一な製膜溶液を得た。そして、コータギャップを0.13mmに調整したロールコータを用いて厚み0.1mm、密度0.8g/cm<sup>3</sup>のポリエステル製不織布の表面に製膜溶液を含浸塗布した。

【0037】その後、相対湿度が25%、温度が30°Cの雰囲気（低湿度雰囲気）中を所定の速度で通過させ、ミクロ相分離を生じさせた後、35°Cの凝固水槽中に浸漬して脱溶媒および凝固させ、かかる後、水洗槽で残存溶媒を洗浄除去することにより分離膜を得た。ここで、実施例1の分離膜はミクロ相分離時間（低湿度雰囲気を通過する時間）が4.5秒であり、実施例2の分離膜は6秒であり、さらに実施例3の分離膜は9秒である。また、比較のためにミクロ相分離時間が1秒の比較例1および20秒の比較例2の分離膜を作製した。

【0038】得られた実施例1～3および比較例1、2の分離膜について走査型電子顕微鏡により観察される膜表面の平均孔径、透水量、平均分子量100万のポリエチレンオキサイドの阻止率および背圧強度を測定した。その結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

実施例 又は 比較例	ミクロ相 分離時間 (sec)	表面の 平均孔径 (μm)	背圧強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	透水量 (l/m <sup>2</sup> ·hr)	阻止率 (%)
比較例1	1	<0.01	1.2	500	100
実施例1	4.5	0.02	5.5	1670	99
実施例2	6	0.03	4.5	2900	98
実施例3	9	0.04	4	4300	95
比較例2	20	0.2	0.7	9000	5

【0040】ここで、ポリエチレンオキサイドの阻止率は、濃度500ppmのポリエチレンオキサイド溶液を圧力1kgf/cm<sup>2</sup>にて透過させ、原液および透過液の濃度から下式により求めた。

$$[0041] \text{阻止率} (\%) = [1 - (\text{透過液濃度}/\text{原液濃度})] \times 100$$

また、背圧強度は、直径47mmの膜を背圧強度ホルダ(有効直径23mm)にセットし、多孔性補強シート2a側より水圧を徐々に加え、透過性膜体2bが多孔性補強シート2aから剥離するか、または透過性膜体2bと多孔性補強シート2aとが同時に破裂するときの圧力を規定される。

【0042】表1に示すように、実施例1～3で得られた本発明の分離膜は、いずれも表面の平均孔径が0.01～0.05μmであり、ポリエチレンオキサイドの阻止率が90%以上と優れた分離性能を示した。さらに、背圧強度も2kgf/cm<sup>2</sup>以上あり優れた機械的強度を有していた。

【0043】また、電子顕微鏡(SEM)により膜の断面を観察したところ、実施例1～3の膜はいずれも表面から膜厚方向に向かって連続的に孔径が拡大する非対称構造を有していた。しかも、不織布の空隙に製膜溶液が含浸し、その一部は不織布の裏面まで到達し、膜(透過性膜体)が不織布と一体となった投錐状態で接合されていた。

【0044】一方、比較例1による分離膜は、表面に不連続な緻密層が形成され、膜内部には指状空洞が存在する典型的な限外濾過膜の構造を有しており、実施例1～3の分離膜とは異なる構造のものであった。

【0045】さらに、比較例2による分離膜は、最小孔径層が透過性膜体と不織布の界面付近に存在し、しかも界面には空洞が形成されていた。この空洞は、ミクロ相分離が不織布の界面付近まで起こったために凝固時に収縮により生じたものと考えられ、このために背圧強度が低くなったものと推定される。

【0046】次に、上記の実施例2による分離膜に対し、不織布の厚みおよび密度を異らせた分離膜を作製

し、その背圧強度を測定した。すなわち、実施例4の分離膜では、厚みが0.14mm、密度が0.5g/cm<sup>3</sup>のポリプロピレン製不織布を使用し、その表面上に上記の実施例2の場合と同様の条件で製膜した。

【0047】また、比較のために、厚みが0.06mm、密度が0.4g/cm<sup>3</sup>のポリエステル製不織布を用いた比較例3の分離膜および厚みが0.17mm、密度が0.85g/cm<sup>3</sup>のポリエステル製不織布を用いた比較例4の分離膜を同様に作製した。

【0048】実施例4および比較例3、4の分離膜について背圧強度を測定したところ、実施例4の分離膜では背圧強度が3.5kgf/cm<sup>2</sup>以上の値を示し、優れた機械的強度を有していた。これに対し、比較例3の分離膜では背圧強度が1kgf/cm<sup>2</sup>で不織布とともに膜が破裂した。さらに、比較例4の分離膜では、背圧が1.5kgf/cm<sup>2</sup>で不織布と膜が剥離した。この比較例4では、不織布が緻密であるために、膜成分が不織布の内部へ含浸する投錐効果が不十分であったと推定される。

【0049】さらに、実施例2により得られた分離膜を背圧強度測定用のホルダにセットし、2kgf/cm<sup>2</sup>の背圧を付加した状態と無付加の状態を6秒サイクルで繰り返す背圧疲労テストを行った。その結果、10万回のテスト後においても実施例2による分離膜には剥離が全く生じなかった。

【0050】このように、本発明による分離膜は機械的強度に優れるため、逆流時に背圧が加わった場合でも破損を生じることなく分離処理を行うことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例によるスパイラル型膜エレメントの斜視図である。

【図2】図1のスパイラル型膜エレメントの分離膜の断面図である。

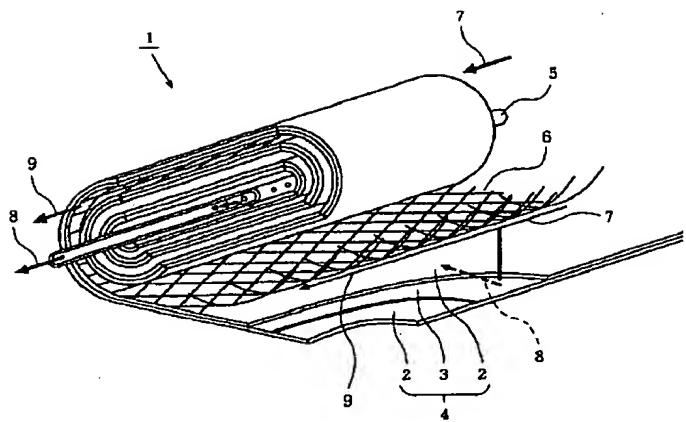
#### 【符号の説明】

2 分離膜

2a 多孔性補強シート

50 2b 透過性膜体

【図1】



【図2】

